

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-008677

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-181843

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.2000

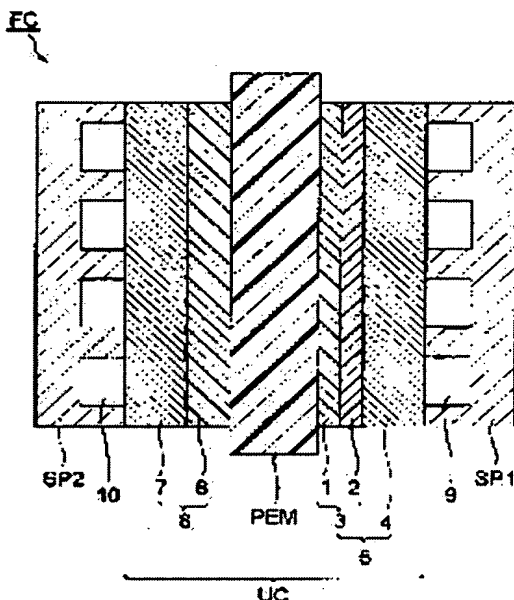
(72)Inventor : YOSHITAKE MASARU
KUNIHARA YASUHIRO
ENDO EIJI
ISHIZAKI TOYOAKI

(54) MANUFACTURING METHOD OF SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a solid polymer type fuel cell in which flooding cannot occur easily in a cathode even if it is run, in large current, and which has high output, and has a stable performance even if it is used for a long period of time.

SOLUTION: A cathode 5 is formed by arranging a catalyst layer 1, a catalyst layer 2, and a gas diffusion layer 4 in this order from a side which touches a polymer electrolyte membrane PEM. The catalyst layer 1 and the catalyst layer 2 are formed with a coating liquid including a resin made into an acid type, and a catalyst, after hydrolyzing a fluorine-included polymer having $-SO_2F$ group, respectively. In the catalyst layer 1 and the catalyst layer 2, ones who have different melting extrusion temperature are used as the above fluorine-included polymer having $-SO_2F$ group. This catalyst layer 1 has 10 to 200° C higher melting extrusion temperature than the catalyst layer 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-8677

(P 2 0 0 2 - 8 6 7 7 A)

(43) 公開日 平成14年 1 月11日 (2002. 1. 11)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01M 8/02		H01M 8/02	E 5H018
4/86		4/86	H 5H026
			M
4/88		4/88	H
8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全13頁)			

(21) 出願番号 特願2000-181843 (P 2000 - 181843)

(22) 出願日 平成12年 6 月16日 (2000. 6. 16)

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番 1 号

(72) 発明者 吉武 優
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72) 発明者 国狭 康弘
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100088155
弁理士 長谷川 芳樹 (外 2 名)

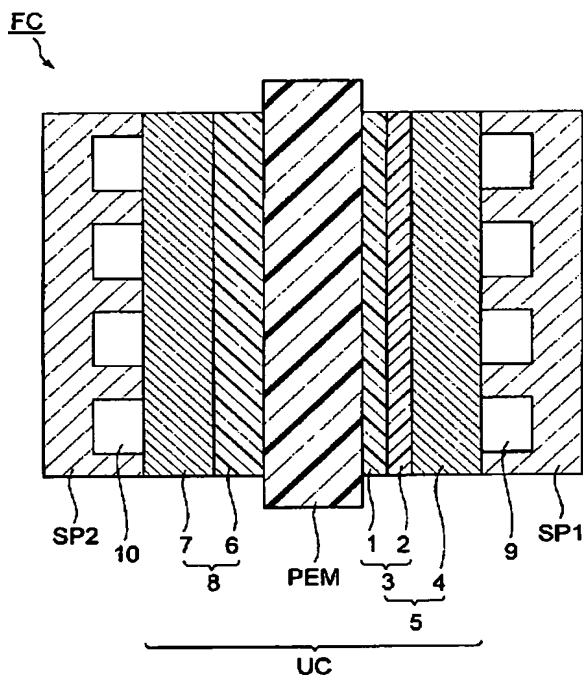
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大電流で作動させてもカソードにおいてフラッディングが起こりにくく、高出力で、長期間使用しても性能が安定している固体高分子型燃料電池の製造方法の提供。

【解決手段】 高分子電解質膜 P E M に接する側から触媒層 1、触媒層 2、ガス拡散層 4 の順に配置してカソード 5 を形成し、触媒層 1 及び触媒層 2 は、それぞれ - S O₂ F 基を有する含フッ素重合体を加水分解し次いで酸型化した樹脂と触媒とを含む塗工液により形成する。触媒層 1 と触媒層 2 とでは前記含フッ素重合体として溶融押し出し温度の異なるものを使用し、触媒層 1 の方が触媒層 2 よりも溶融押し出し温度が 1 0 ~ 2 0 0 ° C 高いものを使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノードとカソードとの間に高分子電解質膜を配置し、前記カソードには、ガス拡散層と前記高分子電解質膜との間に配置される複数の触媒層とを形成して積層する固体高分子型燃料電池の製造方法であって、

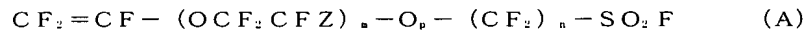
前記複数の触媒層を、それぞれ、

—SO₂F 基を有する含フッ素重合体を加水分解し、次いで酸型化処理してスルホン酸基を有する含フッ素重合体を得る加水分解工程と、

前記スルホン酸基を有する含フッ素重合体を触媒及び溶媒と混合して塗工液を調製する塗工液調製工程と、

前記塗工液により触媒層を形成する触媒層形成工程と、により形成し、

前記複数の触媒層のうち、前記高分子電解質膜に接する最内部の触媒層は、溶融押し出し温度 X [°C] を有する



【化学式 (A) 中、m は 0～3 の整数を示し、n は 1～12 の整数を示し、p は 0 又は 1 を示し、Z はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。】

【請求項 3】 前記複数の触媒層のそれぞれにおいて、前記スルホン酸基を有する含フッ素重合体のイオン交換容量を 0.7～1.8 [ミリ当量/g 乾燥樹脂] とし、かつ、前記—SO₂F 基を有する含フッ素重合体の溶融押し出し温度を当該イオン交換容量にて除した値を 62～375 [°C・g 乾燥樹脂/ミリ当量] とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 4】 前記最内部の触媒層における全細孔容積に対する細孔径 0.1 μm 以下の細孔容積の割合を、10～90 vol. % とし、かつ、前記最外部の触媒層の前記割合を、前記最内部の触媒層の前記割合より小さくするようにすること、を特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、電池反応による生成物が原理的に水であり、地球環境への悪影響がほとんどないクリーンな発電システムとして注目されている。

【0003】 特に、固体高分子型燃料電池は、(1) 高いイオン伝導性を有する高分子電解質膜が開発されたこと、(2) 高分子電解質膜と同種或いは異種のイオン交換樹脂 (高分子電解質) で被覆した触媒担持カーボン微粒子を触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの 3 次元化が図られるようになったこと等によって、電池特性が飛躍的に向上した。そして、こ

—SO₂F 基を有する含フッ素重合体を用いて形成し、前記ガス拡散層に接する最外部の触媒層は、前記加水分解工程において、溶融押し出し温度 Y [°C] を有する—SO₂F 基を有する含フッ素重合体を用いて形成し、前記 X 及び Y は、下記式 (1)～(3) の条件を同時に満たすことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

$$100 \leq X \leq 290 \quad (1)$$

$$110 \leq Y \leq 300 \quad (2)$$

$$10 \leq (Y-X) \leq 200 \quad (3)$$

【請求項 2】 前記—SO₂F 基を有する含フッ素重合体が、下記化学式 (A) で表されるパーフルオロビニル化合物に基づく重合単位と、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

のような高い電池特性を得られることに加え、小型軽量化が容易であることから、固体高分子型燃料電池は、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。

【0004】 そして、現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が高分子電解質膜の耐熱性やイオン伝導性等の制約により一般的に 50～120 °C と低く、その排熱を利用しにくいので、その実用化に向けて、特に、純水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0005】 通常、固体高分子型燃料電池に使用されるガス拡散電極は、上記のイオン交換樹脂で被覆された触媒担持カーボン微粒子を含有する触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給すると共に触媒層において発生する電荷を集電するガス拡散層とからなる。そして、ガス拡散電極の触媒層内には、上記の構成材料となるカーボン微粒子の二次粒子間に形成される微少な細孔からなる空隙部が存在し、当該空隙部が反応ガスの拡散流路として機能している。

【0006】 しかし、上記のような電池反応の反応速度が比較的高い作動条件のもとでは、アノードからカソードに向けて高分子電解質膜中を移動するプロトンに伴って移動する水 (以下、プロトン同伴水という) の量と、カソードの電極反応により生成し凝縮する生成水の量とが多くなる。そのため、これらの水がカソードから外部に速やかに排出されず、カソードの触媒層内に形成された空隙部がこれらの水により閉塞されてしまう現象、いわゆるフラッドイングの現象が起こり易かった。このようなフラッドイングが起こると、カソード反応ガスの触媒層の反応サイトへの供給が妨げられ、所望の電池出力を安定的に得られなくなる。そのため、フラッドイング

の発生を防止して所望の電池出力を長期間にわたり安定して得るためには、カソードの良好な排水性の確保が必要となる。

【0007】そのため、特開平5-36418号公報には、撥水化剤として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等の含フッ素重合体等を、カソード触媒層中に含有させた固体高分子型燃料電池が提案されている。なお、本明細書中において、「A/B共重合体」とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を示す。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように触媒層中に撥水化剤を含有させてカソード触媒層におけるフラiddiingの発生を防止しようとする、撥水化剤の絶縁性による電極の電気抵抗の増大や、触媒層の層厚の増大による触媒層のガス拡散性の低下により、起動初期の電極の分極特性がかえって低くなり、従って、高い電極の分極特性を長期間にわたり得ることができなくなるという問題があった。また、触媒層中の撥水化剤の含有量を低減させて起動初期の電極特性を高くしようとすると起動から比較的短時間で電極特性が低下し、更にはカソード触媒層におけるフラiddiingが発生してしまうという問題があった。

【0009】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、起動初期において大電流を流す場合であってもフラiddiingの発生が十分に防止され、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、カソードの触媒層を複数の層から構成し、ガス拡散層に接する最外部の触媒層に含有されているイオン交換樹脂と、高分子電解質膜に接する最内部の触媒層に含有されているイオン交換樹脂とで分子量の異なるものを使用することにより、それぞれの触媒層の排水性をコントロールできることを見出し、本発明に到達した。

【0011】そこで、本発明は、アノードとカソードとの間に高分子電解質膜を配置し、カソードには、ガス拡散層と高分子電解質膜との間に配置される複数の触媒層とを形成して積層する固体高分子型燃料電池の製造方法であって、複数の触媒層を、それぞれ、 $-SO_2F$ 基を有する含フッ素重合体を加水分解し、次いで酸化処理してスルホン酸基を有する含フッ素重合体を得る加水分解工程と、スルホン酸基を有する含フッ素重合体を触媒及び溶媒と混合して塗工液を調製する塗工液調製工程

と、塗工液により触媒層を形成する触媒層形成工程と、により形成し、複数の触媒層のうち、高分子電解質膜に接する最内部の触媒層は、溶融押し出し温度 $X [^{\circ}C]$ を有する $-SO_2F$ 基を有する含フッ素重合体を用いて形成し、ガス拡散層に接する最外部の触媒層は、溶融押し出し温度 $Y [^{\circ}C]$ を有する $-SO_2F$ 基を有する含フッ素重合体を用いて形成し、 X 及び Y は、下記式(1)～(3)の条件： $100 \leq X \leq 290 \cdots (1)$ 、 $110 \leq Y \leq 300 \cdots (2)$ 、 $10 \leq (Y-X) \leq 200 \cdots (3)$ を同時に満たすことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法を提供する。

【0012】このように、上記の X と Y の値が(1)及び(2)の条件を満たす範囲内において、 $(Y-X)$ の値を $10^{\circ}C$ 以上とすることで、最内部の触媒層と最外部の触媒層とのそれぞれに対して異なる機能を明確に差別化して持たせることができる。

【0013】ここで、 $-SO_2F$ 基を有する含フッ素重合体（以下、前駆体という）の溶融押し出し温度（以下、 T_g という）とは、長さ1mm、内径1mmのノズルを用い、 $30kg/cm^2$ の押し出し圧力の条件でスルホン酸基を有する含フッ素重合体（以下、スルホン酸型含フッ素重合体という）の前駆体の溶融押出しを行った際、押し出し量が $100mm^3/秒$ となる温度を示す。 T_g は、樹脂の分子量の目安となる数値であり、一般に T_g が高いほど分子量は大きくなる。そして、得られるスルホン酸型含フッ素重合体は、分子量が小さいほど結晶状態における分子鎖の絡みが少なく膨潤し易くなるので高い含水率を有することになり、一方、分子量が大きいほど結晶状態における分子鎖の絡みが多く膨潤しにくくなるので低い含水率を有することになる。

【0014】すなわち、反応生成水の累積量が少ない最内部の触媒層には、前駆体の T_g が低い低分子量のイオン交換樹脂であるスルホン酸型含フッ素重合体を分布させる。低分子量のイオン交換樹脂は含水時に膨潤しやすいことから、当該最内部の触媒層中のイオン交換樹脂を高含水率状態にでき、多数の反応サイトを持たせて電極反応を主として担う機能を持たせることができる。

【0015】一方、反応生成水の累積量が多い最外部の触媒層には、前駆体の T_g が高い高分子量のイオン交換樹脂であるスルホン酸型含フッ素重合体を分布させる。高分子量のイオン交換樹脂は含水時に膨潤しにくいことから、当該最外部の触媒層中のイオン交換樹脂を低含水率状態にでき、その離水性を高くして優れた排水性を持たせて反応生成水やプロトン同伴水の外部への排水を主として担う機能を持たせることができる。

【0016】その結果、高分子電解質膜の近傍の触媒層領域においては、多数の反応サイトが有効に利用されるので電池の高出力密度化を図ることができ、一方、ガス拡散層の近傍の触媒層領域においては、反応生成水やプロトン同伴水をスムーズに外部に排水することができる

ので、フラッドイングの発生の防止を図ることができる。このようにガス拡散電極の触媒層を構成することにより、多数の反応サイトを確保でき、その上作動中のフラッドイングの発生を防止しつつ反応サイトへの反応ガス及びプロトンの十分な供給を長期間にわたり保持できる、優れた排水構造を有する触媒層を構築することができる。

【0017】カソードの最外部の触媒層に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T_y と最内部の触媒層に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T_x との差($Y-X$)が 10°C 未満であると、最内部の触媒層と最外部の触媒層とのそれぞれに対して、前者には電極反応を主として担う機能、後者には反応生成水やプロトン同伴水の外部への排水を主として担う機能を明確に差別化して持たせることが困難となる。また、上記のように、カソードの触媒層3全体の高い排水性を得ると共に触媒層3に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の高い構造安定性を得る観点から、この($Y-X$)の値は、 $30\sim 150^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0018】前駆体の T_x が 100°C 未満の場合、当該前駆体から得られるスルホン酸型含フッ素重合体は分子量が非常に小さく、その結晶性が著しく低下し、実質的に固体状態を維持するのが困難となる。そのため、電極反応中に触媒層中のスルホン酸型含フッ素重合体が触媒層から溶出したり、触媒層の構造自体を維持することが困難となる。一方、前駆体の T_x が 300°C を超えると、スルホン酸型含フッ素重合体は分子量が著しく大きくなるため溶媒に溶解しにくくなり、触媒層を形成するための塗工液を調製しにくくなる。

【0019】このため、本発明においては、 X 、 Y がともに $100\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲に入るようにするために、 X については $100\sim 290^\circ\text{C}$ 、 Y については $110\sim 300^\circ\text{C}$ としている。また、 X は好ましくは $150\sim 280^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $165\sim 260^\circ\text{C}$ である。一方、 Y は好ましくは $150\sim 280^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $175\sim 270^\circ\text{C}$ である。

【0020】

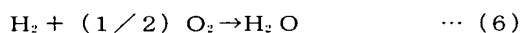
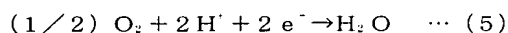
【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0021】図1は、本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法の好適な実施形態により作製した固体高分子型燃料電池の単位セル及びセパレータを示す断面図である。この燃料電池FCは、アノード反応ガスと、カソード反応ガスとを利用した電気化学反応によって電気エネルギーを発生する。

【0022】この燃料電池FCは、平板状の単位セルUCと、単位セルUCの両側に配置された2つのセパレータSP1とSP2とから構成されている。このセパレータSP1とSP2とはそれぞれカソード反応ガス流路9

とアノード反応ガス流路10と形成するためのものである。更に、単位セルUCは、カソード5と、アノード8と、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜PEMとから構成されている。

【0023】この燃料電池の電極活物質としては、例えばメタノールや天然ガスといった炭化水素系原料を水蒸気改質して生成される水素含有ガス(燃料ガス)がアノード反応ガスとして用いられ、例えば空気等の酸素含有ガスがカソード反応ガスとして用いられる。この場合、アノード8においては、以下の(4)式に、カソード5においては以下の(5)式に、それぞれ示す電極反応が進行し、全体として(6)式に示す全電池反応が進行して起電力が発生する。



以下、図1に示す燃料電池FCの各構成要素の詳細について説明する。

【0024】ガス拡散電極であるカソード5及びアノード8は、何れもガス拡散層4及び拡散層7と、これらのガス拡散層上に形成された触媒層3及び触媒層6とからなる。

【0025】ガス拡散層4及びガス拡散層7は、単セルUCに供給された燃料ガス又は空気を触媒層側に円滑かつ均一に供給すると共に、触媒層3及び触媒層6における上記(4)及び(5)式に示す電極反応によって生じる電荷を単セルUCの外部に放出させる役割や反応生成水や未反応ガス等を外部に放出する役割を担うものである。ガス拡散層4及びガス拡散層7の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体(例えば、撥水化剤とカーボン粉末とからなる層が表面に形成されたカーボクロスやカーボンペーパー)が使用される。

【0026】燃料電池FCのカソード触媒層3は、上記(5)式に示す電極反応が起こる反応場となる。カソード触媒層3は、スルホン酸型含フッ素重合体で被覆した表面積の大きな触媒担持カーボンブラック微粒子を主体として構成されている。図1に示すように、この触媒層3は、高分子電解質膜PEM側に配置される触媒層1と、ガス拡散層4側に配置された触媒層2とから構成されている。

【0027】ここで、先に述べた観点からこれらの触媒層1と触媒層2とは、高分子電解質膜PEMに接する触媒層1に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T_x と、ガス拡散層4に接する触媒層2に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T_y とが、下記式(1)～(3)の条件： $100 \leq X \leq 290 \cdots (1)$ 、 $110 \leq Y \leq 300 \cdots (2)$ 、 $10 \leq (Y-X) \leq 200 \cdots (3)$ の条件を同時に満たすようにして形成されている。

【0028】この(1)～(3)式の条件を同時に満た

すときに、触媒層 3 におけるイオン、反応ガス、及び電子の反応サイトへの供給路のうち、(5) 式で示される電極反応の生成水及びプロトン同伴水の影響を受けるイオン伝導経路とガス拡散経路とを燃料電池 FC の作動中にバランスよく確保することができる。そして、主として電極反応を担う役割を触媒層 1 に行わせることと、主として触媒層 3 全体に存在する水の外部への排水を担う役割を触媒層 2 に行わせることを明確に区別することができる。

【0029】つまり、触媒層 1 は、含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の含水率が高く、十分にプロトンが移動できる経路を確保し、反応サイトを広く設けることができる。また、触媒層 1 においては、高分子電解質膜 PEM 中を移動してくるプロトン同伴水の凝縮分と、高分子電解質膜 PEM と触媒層 1 との界面から触媒層 1 の厚さ方向に向けて移動しながら累積される反応生成水とが存在しているが、これらを合わせた水量は、反応生成水の累積分が少ない分だけ触媒層 2 中の水量に比較して少量であり、含水率が高くともガス拡散性に大きな支障はきたさない。しかも、高分子電解質膜 PEM 近傍ではカソード 3 からアノード 8 への水の濃度勾配を駆動力とする逆拡散水もあるため、さらに排水の負担は軽減されることになる。

【0030】その一方で、触媒層 2 は、スルホン酸型含フッ素重合体の含水率が低く離水し易くなるため排水性が良好となり十分にガスが拡散する経路を確保することができる。また、触媒層 2 においても、触媒層 1 と同様にプロトン同伴水の凝縮分と、反応生成水の累積分が存在している。これらのうち累積生成水が非常に多くなり触媒層 1 中の水量に比較して非常に多量となる。しかし、触媒層 2 は、スルホン酸型含フッ素重合体の含水率が低いいため多量の水を効率よく外部に排出することができる。

【0031】このように触媒層 3 内には、十分多く確保された反応サイトへのスムーズな反応ガスの供給を、長期間にわたり保持することのできる良好な排水構造が構築されている。そのため、作動中の触媒層 3 におけるフラidding の発生を防止して当該触媒層 3 内の反応サイトを有効に利用することが可能となるので、カソード 5 は過電圧が小さく、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることができる。

【0032】また、上記の触媒層 2 に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T₀Y と触媒層 1 に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T₀X との差 (Y-X) を十分に大きくとることにより生じる作用効果を効果的に発揮させる観点から、触媒層 1 に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の含有量と触媒層 2 に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の含有量との差は、0~0.6mg/cm³ であることが好ましい。触媒層 1 における反応サイトをより

増やすために、触媒層 1 のスルホン酸型含フッ素重合体の含有量は触媒層 2 のそれよりも多い方が好ましい。また、この重合体は基本的には親水性なので、排水性を重視する触媒層 2 のスルホン酸型含フッ素重合体の含有量は触媒層 1 のそれよりも少ない方が好ましい。

【0033】更に、触媒層 1 及び触媒層 2 に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の含有量については、触媒層 1 及び触媒層 2 のいずれにおいても、触媒とスルホン酸型含フッ素重合体との比率 (質量比) の範囲が、触媒の質量 : スルホン酸型含フッ素重合体の質量 = 0.40 : 0.60 ~ 0.95 : 0.05 であることが好ましく、触媒の質量 : スルホン酸型含フッ素重合体の質量 = 0.60 : 0.40 ~ 0.80 : 0.20 であることがより好ましい。

【0034】ここで、スルホン酸型含フッ素重合体に対する触媒の含有率が、触媒の質量 : スルホン酸型含フッ素重合体の質量 = 0.40 : 0.60 の比率より低いと、触媒量が不足するので反応サイトが少なくなる傾向がある。また、触媒を被覆するスルホン酸型含フッ素重合体の被覆層の厚みが大きくなり樹脂中における反応ガスの拡散速度が小さくなる傾向がある。更に、反応ガスの拡散に必要な細孔が樹脂により塞がれてしまいフラidding が生じ易くなるおそれがある。

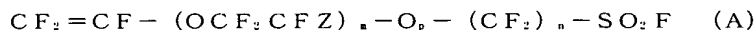
【0035】一方、スルホン酸型含フッ素重合体に対する触媒の含有率が、触媒の質量 : スルホン酸型含フッ素重合体の質量 = 0.95 : 0.05 の比率を超えると、触媒に対して当該触媒を被覆するスルホン酸型含フッ素重合体の量が不足して反応サイトが少なくなり電池出力が低下する傾向がある。また、スルホン酸型含フッ素重合体は、カソード 5 のバインダ及びカソード 5 と高分子電解質膜 PEM との接着剤としても機能するが、その機能が不十分となり触媒層構造を安定に維持できなくなる傾向が大きくなる。なお、ここでいう触媒は、触媒担持カーボンなどの担体に担持された担持触媒の場合にはその担体の質量も含むものとする。

【0036】更に、触媒層 3 に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体のイオン交換容量 (以下、A_R という) は、0.7~1.8 [ミリ当量/g 乾燥樹脂] (以下、meq./g とする) であることが好ましい。一般に、スルホン酸型含フッ素重合体は A_R が大きいほど高い含水率を有する。スルホン酸型含フッ素重合体の A_R が 0.7meq./g 未満となるとイオン交換基が少なくなると共にイオン交換樹脂の含水率が低くなり、十分なプロトン伝導経路を確保することが困難となるのでカソードの過電圧が増大し、その結果、電池出力が低下する。更に、この場合には、触媒層を調製する際にスルホン酸型含フッ素重合体が溶液に溶解しにくくなり触媒層 3 を形成しにくくなる傾向がある。

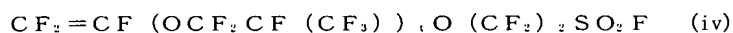
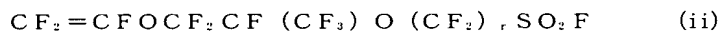
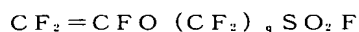
【0037】一方、スルホン酸型含フッ素重合体の A_R が 1.8meq./g を超えると、スルホン酸型含フッ

素重合体中のイオン交換基の密度が増大し、当該触媒層 3 における排水性が低下してフラッディングが発生し易くなる。更に、この場合には、結晶性が著しく低下してしまう傾向が大きくなる。このように結晶性の著しく低下したスルホン酸型含フッ素重合体を触媒層 3 に含有させると、燃料電池 FC の作動中に当該スルホン酸型含フッ素重合体が触媒層 3 から溶出したり、触媒層 3 の構造自体を維持することが困難となる不具合が生じる。また、触媒層 3 に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の A_R は、上記と同様の観点から、 $0.85 \sim 1.4 \text{ meq. / g}$ であることがより好ましい。

【0038】また、触媒層 1 及び触媒層 2 にそれぞれ含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T を、それぞれの前駆体から調製されたスルホン酸型含フッ素重合体の A_R にて除した値（以下、 T_0/A_R という）が $62 \sim 375$ [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}$ 乾燥樹脂 / ミリ当量]（以下、 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{g / meq.}$ とする）であることが好ましい。この T_0/A_R の値が $62^{\circ}\text{C} \cdot \text{g / meq.}$ 未満である



ここで、 m は $0 \sim 3$ の整数、 n は $1 \sim 12$ の整数、 p は 0 又は 1 であり、 Z はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。



ここで、下記化学式 (i) ~ (iv) 中、 q は $1 \sim 8$ の整数、 r は $1 \sim 8$ の整数、 s は $1 \sim 8$ の整数、 t は $1 \sim 3$ の整数を示す。

【0041】なお、上記共重合体には、ヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン又はパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位の 25 質量%以下であればテトラフルオロエチレンに基づく重合単位と置き換わって含まれていてもよい。

【0042】また、触媒層 3 に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体は、スルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位と官能基を有しないパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位との合量

(mol) が、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位に対して $10 \sim 25 \text{ mol\%}$ であることが好ましい。この値が 10 mol\% 未満であると、スルホン酸型含フッ素重合体の含水率が低くなるのでそのイオン伝導性及びガス透過性が低くなる。その結果、電極反応の過電圧が増大し電池出力が低下してしまうことになる。また、 25 mol\% を超えると、スルホン酸型含フッ素重合体の含水率が高くなるので、樹脂が膨潤し易くなると共に樹脂内の離水性が低下する。その結果、電極反応の進行に伴って触媒層 3 内に流入する水或いは触媒層 3 内において生成する水によって、触媒層 3 内の各空隙部を構成

と、スルホン酸型含フッ素重合体の含水率が著しく高くなり触媒層内においてフラッディングが生じ易くなる傾向がある。一方、この T_0/A_R の値が $375^{\circ}\text{C} \cdot \text{g / meq.}$ を超えると、スルホン酸型含フッ素重合体の含水率が著しく低下してイオン伝導率が低下するので、カソードにおける過電圧が著しく増大してしまう傾向がある。また、この T_0/A_R の値は、上記と同様の観点から、 $150 \sim 270^{\circ}\text{C} \cdot \text{g / meq.}$ であることがより好ましい。

【0039】更に、触媒層 1 及び触媒層 2 に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体は、触媒層 1 及び触媒層 2 内において長期間化学的に安定であり速やかなプロトン伝導を可能にする。スルホン酸型含フッ素重合体は、前駆体分子の末端の $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を加水分解し次いで酸型化処理して得られる。この前駆体としては、下記化学式 (A) で表されるパーフルオロビニル化合物に基づく重合単位と、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位とからなる共重合体が好ましい。

【0040】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、下記化学式 (i) ~ (iv) の化合物が挙げられる。



する細孔が閉塞され、フラッディングが発生し易くなってしまう。

【0043】更に、本発明の触媒層 1 における全細孔容積に対する細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積の割合は、 $10 \sim 90 \text{ vol\%}$ であることが好ましい。なお、以下の説明においては、全細孔容積に対する細孔径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の細孔容積の割合を「微細孔割合」といい、細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ を超える細孔から構成されたガス拡散性と排水性に優れた空隙部を「ガス拡散有効空隙部」という。触媒層 1 における微細孔割合を上記の範囲とすることで、触媒層 1 における反応ガスの反応界面積を十分に確保することができる。

【0044】ここで、触媒層 1 における微細孔割合が 10 vol\% 未満であると、触媒層 1 における細孔内の表面積が著しく減少し、反応ガスの接触し得る面積が小さくなり電池出力が低下する傾向がある。一方、触媒層 1 における微細孔割合が 90 vol\% を超えると、触媒層 1 内のガス拡散経路の割合が少なくなり、高電流密度領域のように多量の水が生成する条件の下で燃料電池 FC を作動させる場合に、フラッディングが発生する傾向が大きくなる。また、この触媒層 1 における微細孔割合は、上記と同様の観点から、 $15 \sim 70 \text{ vol\%}$ であることがより好ましい。

【0045】そして、触媒層 2 における微細孔割合は 1

0 ~ 7 0 v o l . % であることが好ましい。触媒層 2 における微細孔割合を上記の範囲とすることで、触媒層 2 における反応ガスの反応界面面積を十分に確保することができる。ここで、触媒層 2 内の微細孔割合が 1 0 v o l . % 未満であると、触媒層 2 における反応ガスの細孔内の表面積が著しく減少し反応界面面積が減少する傾向が大きくなる。一方、触媒層 2 内の微細孔割合が 7 0 v o l . % を超えると、触媒層 2 において累積生成水や凝縮水を外部に十分に排水させるためのガス拡散経路を確保しにくくなる傾向が大きくなる。また、この触媒層 2 における微細孔割合は、上記と同様の観点から、1 3 ~ 6 0 v o l . % であることがより好ましい。

【0 0 4 6】また、触媒層 1 の微細孔割合と触媒層 2 の微細孔割合とがそれぞれ上記の数値範囲で示される条件を満たすと同時に、触媒層 2 の微細孔割合は触媒層 1 の微細孔割合より小さいことが好ましく、触媒層 2 の微細孔割合と触媒層 1 の微細孔割合との差が 5 ~ 4 5 v o l . % であることがより好ましい。

【0 0 4 7】このように、触媒層 2 及び触媒層 1 のそれぞれに含有させるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T₁ に着目することに加え、触媒層 2 及び触媒層 1 のそれぞれに形成されている細孔の細孔径を制御することにより、触媒層 1 においては反応サイトの密度を高くし、触媒層 2 においては排水性を高くすることができるので各触媒層中の反応サイトへのスムーズな反応ガスの供給を、長期間にわたり保持することのできる良好な排水構造を有する触媒層をより確実に構築することが可能となる。

【0 0 4 8】特に、上記のように、触媒層 1 内の微細孔割合と触媒層 2 内の微細孔割合との差を 5 v o l . % 以上とすることで、触媒層 1 と触媒層 2 とがそれぞれ有する機能をより明確に差別化することができる。触媒層 1 内の微細孔割合と触媒層 2 内の微細孔割合との差が 5 v o l . % 未満となると、先に述べた触媒層 1 と触媒層 2 とがそれぞれ有する機能を明確に差別化することが徐々に困難となる傾向がある。一方、触媒層 1 内の微細孔割合と触媒層 2 内の微細孔割合との差が 4 5 v o l . % を超えると、触媒層の構造を維持することが徐々に困難となる傾向が大きくなる。また、触媒層 1 においてフラッディングが発生し易くなる傾向も大きくなる。

【0 0 4 9】また、触媒層 1 及び触媒層 2 の細孔の細孔径は、大部分が 0 . 0 1 ~ 1 0 0 μ m であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 5 0 μ m であることが更に好ましい。細孔径が、0 . 0 1 μ m 未満である細孔は、反応ガスを反応サイトに向けて拡散させる機能を果せず、特に、触媒層 2 内にこのような細孔が多数分布しているとフラッディングが発生する傾向が大きくなる。一方、細孔径が 1 0 0 μ m を超える細孔は、反応ガスの反応面積を十分に確保することが困難である。

【0 0 5 0】更に、触媒層 1 及び触媒層 2 のそれぞれの

層厚の総和は 1 ~ 1 5 0 μ m であることが好ましく、5 ~ 1 0 0 μ m であることがより好ましい。触媒 1 及び触媒層 2 のそれぞれの層厚の総和が 1 μ m 未満であると、薄すぎて実質的に二層の複数層構造の形成が困難であると共に十分な反応サイトを有する触媒層を形成しにくくなる傾向にある。一方、触媒層 1 及び触媒層 2 のそれぞれの層厚の総和が 1 5 0 μ m を超えると、触媒層 3 全体の厚みが大きくなり、触媒層 1 及び触媒層 2 のガス拡散性が著しく低下すると共に、触媒層 1 及び触媒層 2 を合わせた触媒層 3 全体のオーム抵抗（電圧損失）が増大してしまう傾向にある。

【0 0 5 1】更に、触媒層 1 の層厚は、高分子電解質膜 PEM の近傍に反応サイトの密度の高い領域を局在化させる観点と、その反応サイトの密度の高い領域に十分に反応ガスを供給し得る反応ガス経路を確保する観点と、この領域から水を効率よく排水してフラッディングを確実に防止する観点とから、ガス拡散層 4 側に接する触媒層 2 の層厚よりも薄いほうが好ましい。具体的には、触媒層 1 の層厚は、0 . 5 ~ 7 0 μ m であることが好ましく、2 ~ 5 0 μ m であることがより好ましい。触媒層 1 の層厚が 0 . 5 μ m 未満であると、薄すぎて実質的に形成が困難であると共に十分な反応サイトを有する触媒層を形成しにくくなる傾向にある。一方、触媒層 1 の層厚が 7 0 μ m を超えると、触媒層 1 内のガス拡散性が低下し、十分に反応ガスを供給し得る反応ガス経路を確保しにくくなると共に触媒層 1 から水を効率よく排水しにくくなる傾向にある。

【0 0 5 2】また、触媒層 2 は、触媒層 1 に十分な反応ガスを供給し得るガス拡散経路を有すると共に触媒層 3 全体の厚み方向に累積された生成水等の水を外部に効率よく排水するという観点から、その層厚は触媒層 1 同様に薄いほうが好ましい。ただし、触媒層 2 の層厚は、触媒層 2 の抵抗が大きならない範囲で上記の良好なガス拡散性が確保できれば、触媒層 1 の場合よりも厚くてもよく、調製の際のハンドリング性の観点から決定してもよい。具体的には、触媒層 2 の層厚は、0 . 5 ~ 8 0 μ m であることが好ましく、3 ~ 6 0 μ m であることがより好ましい。触媒層 2 の層厚が 0 . 5 μ m 未満であると、薄すぎて実質的に形成が困難となる傾向にある。一方、触媒層 2 の層厚が 8 0 μ m を超えると、ガス拡散性が低下すると共に、触媒層の抵抗が大きくなる傾向がある。

【0 0 5 3】更に、触媒層 3 の各層の空隙率は、2 0 ~ 9 5 % であることが好ましく、4 0 ~ 8 0 % であることがより好ましい。触媒層 3 の各層の空隙率が 2 0 % 未満では触媒層内の構成材料間に形成される細孔の細孔容積が著しく低下すると共に、空隙を構成する細孔の細孔径も著しく小さくなるので、細孔内の表面積が著しく低下し反応ガスと接する面積が小さくなる上にガス拡散性および排水性が著しく低下してしまう。また、触媒層 3 の

各層の空隙率が 95% を超えると触媒層自体の構造維持が困難となる。

【0054】一方、燃料電池 FC のアノード 8 の触媒層 6 も、イオン交換樹脂を被覆した表面積の大きな触媒担持カーボンブラック微粒子により構成されている。アノード 8 の触媒層 6 は、上記 (4) 式に示す電極反応を進行させる役割を担う。

【0055】アノード 8 の触媒層 6 に含まれるイオン交換樹脂は、カソード 5 と同様にスルホン酸型含フッ素重合体であることが好ましい。また、アノード 8 では反応生成水が生じないため、カソード 5 ほどの排水性は必要ないので、アノード 8 の触媒層 6 に含有されるイオン交換樹脂としてスルホン酸型含フッ素重合体を使用した場合、その前駆体の T_0 は、カソード 5 の触媒層 3 に含まれるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T_0 よりも低くてもよく、100～200℃が好ましい。

【0056】以上のような観点から、触媒層 6 に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の A_0 は、0.90～1.35 meq./g であることが好ましい。 A_0 の値が 0.90 meq./g 未満であると、触媒層 6 内に十分なプロトン伝導経路を構築することが困難となり十分な反応サイトが確保できない。一方、 A_0 の値が 1.35 meq./g を超えると、触媒層 6 内の排水性が低下し、加湿水の凝縮による触媒層 6 内にフラiddینگが発生する傾向が大きくなる。また、図 1 では触媒層 6 は、単層からなるが複数の層から構成されていてもよい。

【0057】なお、触媒層 3 及び触媒層 6 には、必要に応じて撥水化剤を含有させてもよい。特に、触媒層 3 中に撥水化剤を含有させることは、触媒層 3 中の排水性を向上させることができ、フラiddینگの抑制効果が高まるので好ましい。ただし、撥水化剤は絶縁体であるためその量は少量である方が望ましく、その添加量は 0.01～15 質量% が好ましい。このような撥水化剤としては、PTFE や溶媒に可溶な含フッ素重合体等が使用できる。

【0058】高分子電解質膜 PEM は、例えば、含フッ素重合体等の固体高分子材料によって形成されており、湿潤状態で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜である。高分子電解質膜 PEM を構成する固体高分子材料としては、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という）、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましく、商品としては例えば、ナフィオン（デュポン社製）、フレミオン（旭硝子社製）等が挙げられる。

【0059】以下、図 1 に示す燃料電池 FC の製造方法の好適な実施形態について説明する。カソードの触媒層

5 の形成方法は、触媒層 5 にそれぞれ含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆ー SO_2F 基を有する含フッ素重合体を加水分解し、次いで酸化処理してスルホン酸基を有する含フッ素重合体を得る加水分解工程と、スルホン酸型含フッ素重合体を触媒及び溶媒と混合して塗工液を調製する塗工液調製工程と、塗工液により触媒層 1 及び触媒層 2 を形成する触媒層形成工程とを有する。なお、塗工液とは少なくともスルホン酸型含フッ素重合体及び触媒を溶媒に溶解又は分散した液を示す。

【0060】先ず、加水分解工程においては、前述した (1)～(3) 式で示される T_0 の条件を同時に満たす前駆体を使用して、触媒層 1 と触媒層 2 にそれぞれ含有させるための分子量の異なるスルホン酸型含フッ素重合体である樹脂 1（触媒層 1 形成用）及び樹脂 2（触媒層 2 形成用）を得る。ここで、前駆体は既知の方法で合成してもよく市販のものを使用してもよい。また、前駆体のー SO_2F 基の部分の加水分解処理は、例えば、 NaOH や KOH 等の塩基性水溶液を使用して行なうことができる。また、酸化処理は、例えば、塩酸や硫酸等の酸性水溶液を使用して行なうことができる。例えば、 KOH 水溶液により加水分解する場合はー SO_2F がー SO_3K に変換され、その後 K^+ イオンがプロトンに置換されることで目的のスルホン酸型含フッ素重合体が得られる。なお、加水分解処理の際に、塩基性水溶液への樹脂の溶解度を増加させるためにジメチルスルホキシド等の溶媒を所定量添加してもよい。また、加水分解処理と酸化処理は同時に行ってもよい。

【0061】次に、塗工液調製工程においては、樹脂 1 及び樹脂 2 をそれぞれ用いて触媒とスルホン酸型含フッ素重合体との比率が前述した範囲となるようにして溶媒に溶解又は分散させ塗工液 1（触媒層 1 形成用）及び塗工液 2（触媒層 2 形成用）を調製する。このような溶媒としては、水、エタノール、トルエン、ジクロロペンタフルオロプロパン、5 フッ化プロパノール等が使用される。なお、所望の微細孔割合を有する空隙部を構築する観点からは、溶媒として水よりもエタノール、トルエン、ジクロロペンタフルオロプロパン、5 フッ化プロパノール等の有機溶媒を用いる方が好ましい。また、造孔剤や発泡剤を塗工液中に添加してもよい。造孔剤としては、例えば、樟脳（昇華性を有する）や酸に可溶な炭酸カルシウムなどが適用できる。発泡剤としては少量で効率よく発泡されるものが好ましく、例えばアゾ化合物、ニトロソ化合物、スルホニルヒドラジド化合物に代表される有機系物質、また金属炭酸塩、重炭酸塩、亜硝酸塩、水素化物に代表される無機系物質などがある。発泡剤は、加熱処理により分解させ、ガスを発生させるために 200～280℃の温度で 10 秒～30 分保持する加熱処理を施す必要がある。なお、この加熱処理において触媒を被覆するスルホン酸型含フッ素重合体が分解してしまう場合があるため、処理時間は短い方が好ましい。

更に、調製した塗工液の粘度は電極の形成方法により好ましい範囲が異なり、数十cP程度の分散液状のものから2万cP程度のペースト状のものまで、広い粘度範囲のものが使用できる。粘度を調節するために塗工液には増粘剤や希釈溶媒が含まれていてもよい。

【0062】次に、触媒層形成工程においては、高分子電解質膜PEM或いは撥水化剤とカーボンとからなる層が表面に形成されたカーボクロス等のガス拡散層となる材料表面に、塗工液を噴霧、塗布、濾過転写するなどして供給し、高分子電解質膜PEM、或いはガス拡散層となる材料表面上に所定の構造を有する触媒層を厚さが均一になるように形成する。例えば、高分子電解質膜PEM上に塗工液を直接二回塗布することによって行ってもよい。この場合には、一回目の塗布は触媒層1を形成する工程であるので塗工液1を使用する。また、二回目の塗布は触媒層2を形成する工程であるので塗工液2を使用する。

【0063】一方、アノード8の形成方法は特に限定されるものではなく、例えば、上記のカソードと同様に形成してもよい。次に、単位セルUCは、触媒層を形成した高分子電解質膜PEMとガス拡散層となる材料との接合、或いは、高分子電解質膜PEMと触媒層を形成したガス拡散層となる材料との接合を行うことにより作製する。上記の両者の接合は、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。このとき、特開平7-220741号公報等に開示されているように、特殊な接着剤をもちいて非加熱により両者を接合させてもよい。また、予め用意したPTFEやポリエチレンテレフタレートなどの基材平板上に触媒層を塗布等により形成した後、これを高分子電解質膜PEMにホットプレスにより転写する、いわゆる転写法を用いてもよい。このようにして単位セルUCを完成させ更に単位セルUCの両側にセパレータSP1とSP2を配置させることにより燃料電池FCが完成する。

【0064】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0065】例えば、上記の実施形態においては、二層の触媒層構造を有する固体高分子型燃料電池の製造方法。とこれを用いた固体高分子型燃料電池の製造方法について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、ガス拡散電極用触媒層は、最外部の触媒層と最内部の触媒層との間に更に複数の触媒層が配置された三層以上の触媒層構造を有するものであってもよい。

【0066】この場合には、複数の触媒層にそれぞれ含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体のT₀を、最外部の触媒層から最内部の触媒層にかけて減少していくようにさせることが好ましい。このような構成により、最内部の触媒層と最外部の触媒層とが、それぞれに意図された効率の良い電極反応の役割と効率の良い

排水の役割を効果的に発揮することができる。

【0067】また、複数の触媒層それぞれにおける微細孔割合が、最内部の触媒層から最外部の触媒層にかけて減少していくようになっていることが好ましい。このような構成では、ガス拡散有効空隙部を最内部の触媒層から最外部の触媒層にかけて増加させることにもなる。従って、良好な排水構造を有する触媒層を更に確実に構築することが可能となる。

【0068】また、上記の実施形態においては、単位セルのみの構成を有する固体高分子型燃料電池の製造方法について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固体高分子型燃料電池は、単位セルを複数積層したいわゆるスタック構造を有するものであってもよい。

【0069】更に、上記の実施形態においては、単位セルとしていわゆる電極・膜接合体の製造方法について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法はこれに限定されるものではない。例えば、熱処理によりアノードとカソードとをそれぞれ高分子電解質膜に接合させず、高分子電解質膜に対してアノードとカソードとを当該高分子電解質膜に接触させ、高分子電解質膜に対するアノードとカソードとのそれぞれの接触抵抗が最小値となるようにして、高分子電解質膜をアノードとカソードとで外側から力学的に加圧した状態で挟持させてもよい。

【0070】また、上記の実施形態においては、アノード反応ガスとして水素を主成分とするガスを用いる場合の固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池はこれに限定されるものではなく、例えば、アノード反応ガスとしてメタノールガスをアノードに直接導入する構成のものであってもよい。

【0071】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法。、及びこれを用いた固体高分子型燃料電池の製造方法の内容を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0072】なお、以下に示す実施例及び比較例の固体高分子型燃料電池について、各々のカソードの触媒層の構造の特徴を示めずT₀、A_R、T₀/A_R、層厚、及び微細孔割合を表1に示す。

(実施例1) 実施例1の単位セルは、以下に説明する手順により作製した。

【0073】触媒層内に含有させるスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体を先ず以下の手順で調製した。すなわち、ステンレス鋼製オートクレーブに、重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシカーボネートと、CF₂=CF-OCF₂CF(CF₃)-OCF₂CF₂SO₂Fとを仕込んだ。次に、このオートクレーブ内の気体を液体窒素で十分にページした後、CF₂=CF₂を仕込み、オ

ートクレープ内の温度を40℃に保持して、バルク重合を開始した。なお、重合反応中のオートクレープ内の圧力は、系外から $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ を追加導入することにより一定に保持した。次に、重合開始から10時間後に未反応の $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ をバージして重合を終了させ、得られたポリマー溶液をメタノールで凝集し、洗浄、乾燥させてスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体となる $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 共重合体を得た。

【0074】次に、上記のスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体を、ジメチルスルホキシド30質量%及びKOHを15質量%含む混合水溶液中に混入させて加水分解させ、水洗後、1mol/Lの塩酸中に浸漬することでスルホン酸型含フッ素重合体を得た。ここで、重合開始剤の量、重合時の圧力を調整することにより、 A_k が1.10meq./gであり、前駆体の T_g が180℃と230℃と異なる2種類のスルホン酸型含フッ素重合体を合成した。なお、これらのスルホン酸型含フッ素重合体の T_g は、合成後の樹脂の溶融押し温度を測定して確認した。

【0075】塗工液は次のようにして調製した。すなわち、塗工液Aとして、40質量%白金担持カーボン微粒子と、 T_g が180℃のスルホン酸型含フッ素重合体とを質量比で2:1となるようにして、エタノール/水の混合溶媒（質量比で1:1）に分散させた液を調製した。また、塗工液Bとして、 T_g を230℃としたスルホン酸型含フッ素重合体を使用した以外の調製条件は塗工液Aと同様とした液を調製した。更に、塗工液Cとして、 T_g を230℃としたスルホン酸型含フッ素重合体を使用し、エタノール/水の混合溶媒の質量比を4:1とした以外の調製条件は塗工液Aと同様とした液を調製した。

【0076】電極のガス拡散層は、アノード、カソードともに撥水性カーボクロス（繊維織布）を撥水性カーボン粉末層（カーボンブラックとPTFEの混合物）で目詰めした厚さ350μmのものを用いた。

【0077】更に、二層構造を有するカソード触媒層は以下の手順により形成した。すなわち、まず、ガス拡散層側の触媒層として、塗工液Cを上記ガス拡散層シートの撥水性カーボン粉末層側に白金担持量が0.3mg/cm²となるように1回塗布して乾燥させた。次に、その上に塗工液Aを白金担持量が0.3mg/cm²となるように1回塗布して乾燥させた。このようにして二層構造のカソード触媒層を形成した。ここで、作製したカソードに担持された白金の量は0.6mg/cm²であり、触媒層の厚みは43μm（高分子電解質膜側の触媒層；19μm、ガス拡散層側の触媒層；24μm、）であった。なお、カソードの膜側の触媒層は、その微細孔割合が93vol.%で、ガス拡散層側の触媒層は、その微細孔割合が76vol.%であった。

【0078】一方、アノードの触媒層は、触媒形成用の塗工液A（樹脂の $A_k=1.10\text{meq./g}$ ）を1回あたり白金の担持量が0.3mg/cm²となるように塗布、乾燥させ、同工程を2回繰り返すことで形成した。ここで、作製したアノード用ガス拡散電極に担持された白金の量は0.6mg/cm²であった。

【0079】また、作製したガス拡散電極は、アノード、カソードともに、有効電極面積が25cm²となるように切り出した。

【0080】更に、高分子電解質膜としては、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体（商品名：「フレミオンHR」、旭硝子社製、 $A_k=1.10\text{meq./g}$ 、乾燥膜厚50μm）を使用した。

【0081】上記のようにして作製した、アノード、カソード、及び高分子電解質膜を、以下のようにして接合し、いわゆる電極・膜接合体（単位セル）を作製した。すなわち、カソード及びアノードを塗工液が塗布された面を内側に向けて対向させ、その間に高分子電解質膜を挟み込んだ状態でホットプレスを行い接合させた。

20 （実施例2）塗工液Dとして、40質量%白金担持カーボン触媒と、実施例1で合成した T_g が230℃のスルホン酸型含フッ素重合体と、造孔剤としての炭酸カルシウムとを質量比で2:1:0.05となるようにして、エタノール/水の混合溶媒（質量比で1:1）に分散させた液を調製した。

【0082】カソードのガス拡散層側の触媒層を、この塗工液Dを用いて作製した以外は、実施例1と同様にして電極・膜接合体を得た。すなわち、この塗工液Dをガス拡散層シートに白金担持量が0.3mg/cm²となるように1回塗布させ、その後このシートを酸洗処理を施して造孔剤を除去させることで造孔させ、ガス拡散層側の触媒層を形成した。

（実施例3～6及び比較例1～5）カソード触媒層の二層構成を、表1に示す T_g 、 A_k 、 T_g/A_k 、層厚、及び微細孔割合となるようにした以外は、実施例1と同様にして電極・膜接合体を作製した。

【電池特性試験】上記の実施例1～6及び比較例1～5の各単位セル（電極・膜接合体）にセパレータを装着して測定セルとし、電子負荷と直流電源（高砂製作所社製、FK400L及びEX750L）を用いて電流電圧特性の測定試験を行った。測定条件は、水素出口圧力；0.1MPa、空気出口圧力；0.1MPa、測定セルの作動温度；80℃とし、電流密度；1.0A/cm²における測定セルのセル電圧の700時間にわたる経時変化を測定した。

【0083】これらの各測定セルの試験結果を表2に示す。

【0084】なお、表1において ΔT_g の値は、二層構造を有するカソードの触媒層における、ガス拡散層側の触媒層に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の

前駆体の T_0 と、高分子電解質膜側の触媒層に含有されているスルホン酸型含フッ素重合体の前駆体の T_0 との差を示す。また、表 2 において ΔV の値は、起動初期（測定開始から約 250 分後）の測定セルの電池電圧（端子間電圧）と、700 時間経過後の各測定セルの電

池電圧の差を示す。更に、「—」と表記してあるデータは「測定不能」であったことを示す。

【0085】

【表 1】

	カソード触媒層											ΔT_0 ($T_0 Y - T_0 X$) /°C
	高分子電解質膜側の触媒層					ガス拡散層側の触媒層						
	スルホン酸型含フッ素樹脂の前駆体の $T_0 X$ /°C	スルホン酸型含フッ素樹脂の A_R /meq·g ⁻¹	T_0/A_R	微細孔割合 /vol. %	層厚 /μm	スルホン酸型含フッ素樹脂の前駆体の $T_0 Y$ /°C	スルホン酸型含フッ素樹脂の A_R /meq·g ⁻¹	T_0/A_R	微細孔割合 /vol. %	層厚 /μm		
実施例 1	180	1.10	163	67	19	230	1.10	209	49	24	50	
実施例 2	180	1.10	163	68	19	230	1.10	209	43	28	50	
実施例 3	160	1.40	114	70	19	210	1.20	175	54	22	50	
実施例 4	240	0.80	300	56	22	290	0.80	363	36	32	50	
実施例 5	210	0.90	233	60	22	260	0.80	325	39	30	50	
実施例 6	130	1.60	82	80	18	200	1.30	154	55	21	70	
比較例 1	180	1.10	163	68	19	180	1.10	163	53	22	0	
比較例 2	90	1.40	64	91	15	140	1.40	100	56	21	0	
比較例 3	260	0.80	325	50	24	310	0.80	387	47	25	50	
比較例 4	210	0.80	263	59	22	260	0.65	400	37	32	50	
比較例 5	160	1.85	86	75	19	210	1.20	175	54	22	50	

【0086】

【表 2】

	電池特性			
	開回路電圧 /mV	起動初期の 電池電圧 /mV at 1.0A・cm ⁻²	700h 後の 電池電圧 /mV at 1.0A・cm ⁻²	700h 後の 電池電圧 降下 ΔV /mV
実施例 1	960	600	600	0
実施例 2	950	590	590	0
実施例 3	950	600	600	20
実施例 4	940	570	560	10
実施例 5	940	560	560	0
実施例 6	950	610	580	30
比較例 1	960	610	550	60
比較例 2	950	590	310	280
比較例 3	910	—	—	—
比較例 4	930	530	530	0
比較例 5	950	590	430	160

【0087】なお、比較例 3 の燃料電池は、開回路電圧を測定することができたものの、燃料電池を作動させはじめると急激に電池電圧が低下し発電不能状態に陥った。このことから、カソードのガス拡散層側の触媒層内に含有されるスルホン酸型含フッ素重合体の T_g/A_g が非常に大きな値の場合には、イオン伝導率が著しく低下し、それに伴いカソードの過電圧が著しく増大することが確認された。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法によれば、十分に確保された反応サイトへの反応ガスの供給を、長期間にわたり保持することのできる良好な排水構造を有する触媒層を構築することが可能となる。そのため、作動中の触媒層内におけるフラッディングの発生を防止して当該触媒層内の反応サイトを有効に利用することが可能となる。従って、

大電流を流した場合であってもフラッディングの発生が十分に防止され、高い電池出力を起動初期から長期間にわたり安定して得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供できる。

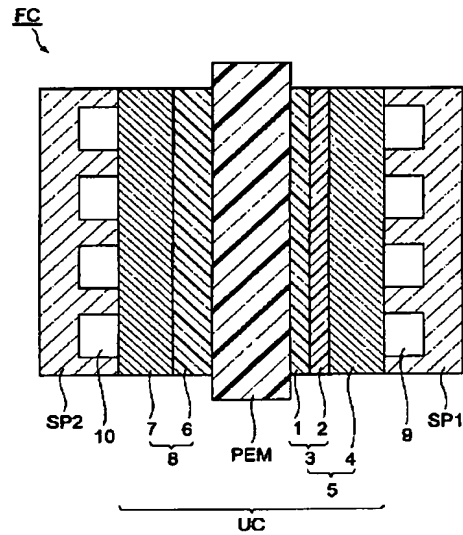
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の固体高分子型燃料電池の製造方法の好適な実施形態により作製した固体高分子型燃料電池の模式断面図である。

【符号の説明】

1…高分子電解質膜側の触媒層、2…ガス拡散層側の触媒層、3…カソード触媒層、4…ガス拡散層、5…カソード、6…アノード触媒層、7…ガス拡散層、8…アノード、9…カソード反応ガス流路、10…アノード反応ガス流路、FC…燃料電池、PEM…高分子電解質膜、SP1、SP2…セパレータ、UC…単位セル。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 栄治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

(72)発明者 石崎 豊暁
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB00 BB08 EE18
HH00 HH04 HH05 HH08
5H026 AA06 BB00 BB04 CC03 EE19